

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141105

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

H01M 2/16

(21)Application number : 2000-336276

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 02.11.2000

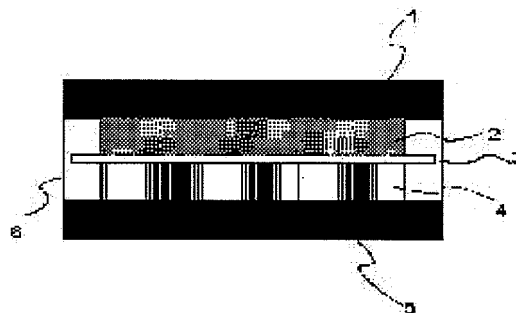
(72)Inventor : KAMISUKE HIROYUKI
NISHIYAMA TOSHIHIKO
HARADA MANABU
YOSHIDA SHINYA
KUROSAKI MASAHIRO
NAKAGAWA YUJI
SHINODA TOMOKI
MITANI KATSUYA

(54) PROTON CONDUCTIVE POLYMER SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive polymer secondary battery with suppressed self discharge characteristics, high capacity, and long cycle performance.

SOLUTION: This proton conductive polymer secondary battery has a positive electrode 2 and a negative electrode 4 faced in an electrolyte through a separator, and conducts charge and discharge only with protons of π -conjugated polymer which is an electrode active material of the positive electrode and the negative electrode or protons of a hydroxy group, and a membrane having acid resistance and oxidation resistance, and containing a functional group having a cation exchange function is used as a separator 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3594895

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141105

(P2002-141105A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/36
2/16

H 0 1 M 10/36
2/16

A 5 H 0 2 1
P 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-336276 (P2000-336276)

(22) 出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 紙透 浩幸

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

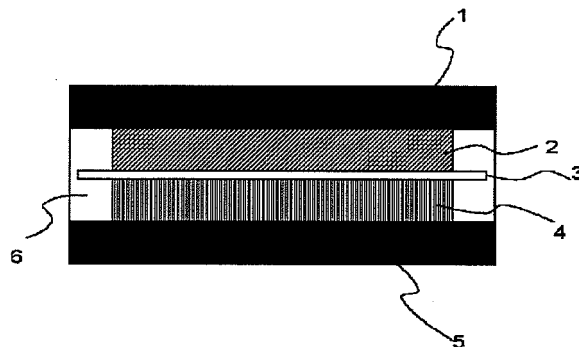
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導型ポリマー2次電池

(57) 【要約】

【課題】 自己放電特性に優れ、容量、サイクル性共に優れたプロトン伝導型ポリマー2次電池を提供する。

【解決手段】 正極2と負極4が電解液中でセパレータを介して対向配置され、充放電において、正極及び負極の電極活物質である π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー2次電池において、セパレータ3として耐酸性且つ耐酸化性を有し、陽イオン交換機能を有する官能基を具備する膜を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極が電解液中でセパレータを介して対向配置されており、充放電において、正極及び負極中の電極活物質である π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー 2 次電池において、セパレータとして耐酸性かつ耐酸化性を有し、陽イオン交換機能を有する官能基を具備する膜を用いたことを特徴とする 2 次電池。

【請求項 2】 セパレータの厚みが 20～80 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の 2 次電池。

【請求項 3】 電解液が、正極側で低く、負極側で高くなるような濃度差を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の 2 次電池。

【請求項 4】 電解液が硫酸水溶液からなり、正極側の硫酸濃度が 5～10%、負極側の硫酸濃度が 30～40% であることを特徴とする請求項 3 に記載の 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロトン伝導型ポリマー 2 次電池に関し、特に自己放電特性及びサイクル性の改良された 2 次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロトン伝導型ポリマー 2 次電池は、正極集電体上に正極電極を、負極集電体上に負極電極をそれぞれ形成し、これらをセパレータを介して貼り合わせた構成であり、また、電解液として、プロトン源を含む水溶液、非水溶液が充填されている。

【0003】 電極の形成方法としては、導電性ゴムシートなどの集電体上にドーブ又は未ドーブの原料ポリマーの粉末と導電性補助剤に結着剤を添加して、スラリーを調整し、これをドクターブレードなどの塗布手段を用いて成膜し、適宜加熱して乾燥した後、所望によりプレスして厚みを調整して、所望の電極形状に切断して形成する。

【0004】 このように形成した正極電極、負極電極を電解液に含浸したセパレータを介して対向配置し、電池を構成する。

【0005】 セパレータの材料として、従来より耐酸性且つ耐酸化性を有するオレフィン系多孔質膜がもっぱら使用され、孔径を適宜調整して適用されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のプロトン伝導型ポリマー電池は、自己放電特性が低く、また、容量、サイクル性共に十分に満足できるものとはいえなかった。

【0007】 従って、本発明の目的は、自己放電特性に優れ、容量、サイクル性共に優れたプロトン伝導型ポリマー 2 次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を

解決するべく鋭意検討した結果、従来のオレフィン系多孔質膜を用いたプロトン伝導型ポリマー 2 次電池では、電解液中の陰イオンが電荷キャリアとなってセパレータを通じ電極間を移動するため、内部放電現象が促進されて自己放電特性が悪くなっていることを見出した。また、容量低下は、自己放電による容量減少により起こり、さらに、サイクル性の低下は、従来のセパレータでは陰イオン移動が容易に起こり、脱ドーブによる構造劣化に起因していることを見出した。そして、セパレータとして陽イオン交換機能を有する官能基を具備する膜を用いることによりこれらの問題を解決しうることを見出した。

【0009】 すなわち、本発明は、正極と負極が電解液中でセパレータを介して対向配置されており、充放電において、正極及び負極中の電極活物質である π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー 2 次電池において、セパレータとして耐酸性かつ耐酸化性を有し、陽イオン交換機能を有する官能基を具備する膜を用いたことを特徴とする 2 次電池に関するものである。特に、セパレータの厚みが 20～80 μm であることはこのましい。

【0010】 また、電解液について、正極側で低く、負極側で高くなるような濃度差を持たせることで容量が増大し、サイクル性も良好なものとなることを見出した。特に、電解液が硫酸水溶液からなり、正極側の硫酸濃度を 5～10%、負極側の硫酸濃度を 30～40% とすることで各特性に優れた 2 次電池が提供できるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】 従来、アルカリ蓄電池、リチウムイオン二次電池、燃料電池などの分野では、セパレータとしてイオン交換膜を使用することは周知であり、イオン交換膜を介して正極と負極とを分離することで、正極の構成材料が負極上に析出したり、あるいは逆に負極の構成材料が正極側に移動したことに起因する自己放電特性の劣化を抑制できることもよく知られている。

【0012】 一方、プロトン伝導型ポリマー電池において、固体電解質などの材料として「ナフィオン」（デュポン社製商品名）などのプロトン伝導性高分子が使用できることが、例えば、特許 2943792 号などに開示されている。この特許には、「ナフィオン」のプロトン伝導性のみに着目してプロトン伝導型ポリマー電池の電解質への適用が述べられている。

【0013】 すなわち、「ナフィオン」の役割は正、負電極間におけるプロトンの移動を媒介するものであり、そのため、本発明のように陰イオンの移動を抑制する効果については考慮されていない。単に、電極活物質の電解液中への溶解を抑制し、なおかつ、プロトン伝導性がある材料として、従来の電解液の代わりに利用されている。

【0014】また、「ナフィオン」はイオン交換膜の主原料としても用いられるもので、プロトン伝導型ポリマー電池のセパレータの材料として用いた場合、水溶液系電解液中のプロトン伝導と比較して、プロトンを含む陽イオン交換作用に伴い、プロトン伝導速度が低下し、高速充放電などのハイレート特性が悪化することが予想され、選択されることはなかった。

【0015】ところが、驚くべきことに、プロトン伝導型ポリマー電池のセパレータに「ナフィオン」などのイオン交換機能を有する官能基を具備する高分子の膜を用いることにより、効果的に陰イオンの移動を抑制することができ、自己放電特性、容量、及びサイクル性が改善されると共に、膜厚を規定することによりハイレート特性にも優れたものが得られることを見出した。

【0016】図1は、セパレータとして従来のポリオレフィン系多孔質膜を用いた場合の問題点を説明する概念図であり、(a)は充電時、(b)は自己放電時の電解液中のイオン種の移動を示している。

【0017】正極11と負極12はセパレータ13を介して対向配置されており、充電時(a)は電荷が正極11に注入されると同時に負極12からプロトン移動が起こり、正極側がプロトンリッチの状態となって充電される。放電時は逆経路をたどって正極11から負極12にプロトン移動が起こる。これに対して、両極の導通を遮断した状態では、同図(b)に示すように陰イオンが電荷キャリアとなって自己放電が進む。また、それにより、ドーパントの脱ドーブが進み、電極構造の劣化の一因となっていた。これらは、セパレータが陰イオンの移動を規制することができないために起こる。

【0018】一方、イオン交換膜21をセパレータとして使用した場合は、図2に示すように、陽イオン23は $-SO_3^-$ や $-COO^-$ などのイオン交換基22にトラップされイオン交換され、このとき、価数の大きなイオンはそのままイオン交換樹脂中に残るが、プロトンはトラップ能力が低く容易にイオン交換される。陰イオン24は電荷反発により樹脂中を通過することができず、上記図1(b)のように陰イオンが電荷キャリアとなって自己放電が進むことはなくなり、自己放電特性が改善される。

【0019】また、陰イオンの移動が規制されることで、電極中のドーパント濃度の低下が抑えられ、従来のような脱ドーブによる電極構造劣化も起こらず、サイクル特性も向上する。

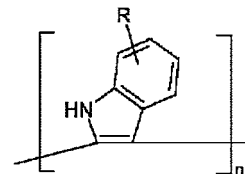
【0020】次に、本発明の2次電池の構成を図面を参照して説明する。図3は本発明に係るプロトン伝導型ポ

リマー2次電池の概略図である。正極集電体1上に正極電極2が設けられ、負極集電体5上に負極電極4が設けられ、これらは、イオン交換膜からなるセパレータ3を介して対向するように貼り合わされて電池を構成している。また、この例では、セパレータ3はガasket6に保持されて正極と負極とを完全に分離しているが、後述するような電解液の濃度差を持たせない場合には、電極間を分離する領域にのみセパレータを設け、電解液の分離を行わないようにしてもよい。

【0021】各電極は、ポリマー電極活物質とカーボンブラックなどの導電性補助剤とを結着剤マトリクス中に分散させたもので、電極活物質として用いられるポリマーとして、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリインドール、ポリアミノアントラキノン、及びこれらの誘導体などの π 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどのヒドロキシル基(キノン酸素が共役によりヒドロキシル基となったもの)含有高分子が挙げられる。これらポリマーにドーピングを施すことによりレドックス対が形成されて導電性が発現する。ドーピングの方法としては、原料ポリマーの粉末にドーパントとなるアニオン種を含む溶液を添加し、適宜加熱して電気化学的あるいは化学的にドーブさせる方法や、導電性補助剤、結着剤と共に電極形状に成形した後、同様にドーブする方法のいずれでもよい。これらポリマーの正極、負極への適用には、これらのポリマーから酸化還元電位の差異により選択組み合わせて用いる。特に、正極活物質として下記のポリインドールと、負極活物質として下記のポリフェニルキノキサリンとの組み合わせは好ましい。

【0022】

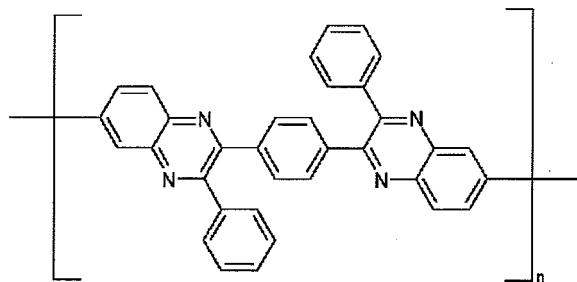
【化1】



R = H, CN, NO₂, (F), r:1-4

【0023】

【化2】



【0024】電解液としては、プロトン源を含む水溶液又は非水溶液であり、特に硫酸、塩酸、磷酸などのプロトン酸の水溶液が好ましい。

【0025】本発明で使用するセパレータは、陽イオン交換機能を有するスルホン基やカルボキシル基などの官能基を具備したものであれば、特に限定されるものではないが、電解液にプロトン酸水溶液などを使用するため、耐酸性である必要がある。セパレータに陽イオン交換機能を具備させる方法としては、従来のオレフィン系多孔質膜自体を熱濃硫酸中で処理してスルホン化する方法、旭硝子製「フレミオン」（登録商標）、デュポン社製「ナフィオン」（登録商標）などの市販のイオン交換膜をそのまま使用する方法、イオン交換樹脂をオレフィン系樹脂とグラフト重合して複合させる方法などがある。

【0026】このような樹脂を押し出し成形し、さらに延伸してフィルム化してセパレータとする。セパレータの厚みはイオン交換基の導入量により多少異なるが、 $100\mu\text{m}$ 以下、特に $20\sim 80\mu\text{m}$ 以下が好ましい。膜厚が厚くなると、ハイレート特性が十分獲得できなくなる場合がある。

【0027】イオン交換膜の交換容量としては、特に規定されるものではないが、交換容量が低すぎると、陰イオンに対する反発力が弱まり、自己放電を防止することができなくなる場合があり、逆に交換容量が高すぎると、プロトンの移動も阻害され好ましくない。通常は、 $1.7\sim 2.0\text{meq}/\text{cm}^3$ 程度の交換容量を有していればよい。

【0028】さらに、本発明では、イオン交換膜をセパレータとして使用することで、正極と負極とで電解液濃度を異ならしめることができる。特に、本発明者の検討によれば、正極と負極とでは最適な容量特性を与える電解液濃度がそれぞれ異なることを見出しており、特に硫酸水溶液を電解液とする場合、正極側では硫酸濃度を $5\sim 10\%$ 、負極側では硫酸濃度を $30\sim 40\%$ とすることにより、優れた容量特性を長期にわたって保持することができるものである。

【0029】以上の説明では、電解液を含浸させたセパレータのみを介して構成されるポリマー2次電池について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固体電解質、ゲル状固体電解質、熔融塩電解質を有する構成にも適用できるものである。

【0030】

【実施例】以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0031】実施例1

正極活物質としてポリインドールと、導電性補助剤として気相成長カーボンの質量比 $4:1$ の混合物に、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン（平均分子量： 1100 ）を質量比で $8\text{wt}\%$ 添加し、この混合物をホモジナイザーで十分に攪拌してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレードを用いて導電性ゴムシートからなる集電体シート上に成膜し、成膜後、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で1時間真空乾燥した。乾燥後、ロールプレス機でプレスすることで電極膜厚 $100\mu\text{m}$ とし、所定の形状に切断して、正極電極を形成した。

【0032】また、負極活物質としてポリフェニルキノキサリンと導電性補助剤として気相成長カーボンの質量比 $3:1$ の混合物に、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン（平均分子量： 1100 ）を質量比で $8\text{wt}\%$ 添加し、この混合物をホモジナイザーで十分に攪拌してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレードを用いて導電性ゴムシートからなる集電体シート上に成膜し、成膜後、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ で1時間真空乾燥した。乾燥後、ロールプレス機でプレスすることで電極膜厚 $100\mu\text{m}$ とし、所定の形状に切断して、負極電極を形成した。

【0033】このように形成した正極及び負極電極を硫酸水溶液（濃度： 20% ）に浸漬し、両極間に電流（ $6\text{mA}/\text{cm}^2$ ）を印加して30分処理することでドーピングを行った。

【0034】セパレータとして厚さ $20\mu\text{m}$ のデュポン社製陽イオン交換膜「ナフィオン117」（商品名）を電解液（ 20% 硫酸水溶液）に含浸した後、このセパレータを介して上記作製した正極電極及び負極電極を電極面を対向配置して貼り合わせ、2次電池を得た。

【0035】比較例1

セパレータとしてオレフィン系多孔質膜を使用した以外は、実施例1と同様にして2次電池を得た。

【0036】実施例1及び比較例1で得られた2次電池に対して、自己放電特性を測定した。結果を図4に示す。測定条件は以下の通り。

充電： $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 1.2V 、 10min C/C

V 充電

充電完了後充電回路開放

電池セル両端の電圧をモニターし、初期からの電圧変化を調査。

【0037】図4からわかるように、従来のオレフィン系多孔膜からなるセパレータを使用した比較例1の場合、自己放電特性が悪く、50日経過後では電圧残存率が50%程度まで低下していた。これに対し、陽イオン交換膜を使用した実施例1の場合、50日経過後にも90%近い電圧残存率を示し、自己放電特性が格段に改善されていることがわかる。

【0038】実施例2

実施例1では、集電体シート上に成膜して電極を形成していたが、実施例2では、他の方法、プレス電極を形成する方法を説明する。

【0039】正極電極は、活物質としてポリインドールと導電性補助剤として気相成長カーボン（質量比4：1）を高速ブレンダーで十分に攪拌し、熱プレス機を用*

正極	
硫酸濃度	還元容量(mAh/g)
5%	98.9
10%	90.4
20%	81.2
40%	77.2

【0044】還元容量、酸化容量は以下の方法で測定した。

ポテンションスタットメータを使用し参照極にAg/AgCl電極

作用電極に、負極、正極を配し測定

酸化容量（負極）

充電：負極電位-200mVまで、6mA/cm²でCC充電

放電：-200mV～+500mVまで、6mA/cm²でCC放電

還元容量（正極）

充電：正極電位+1050mVまで、6mA/cm²でCC充電

放電：+1050mV～+200mVまで、6mA/cm²でCC放電

【0045】上記表1の結果によれば、正極側では硫酸濃度5～10%において、高い還元容量を示し、負極側では硫酸濃度30～40%のとき、高い酸化容量を示した。

【0046】また、硫酸濃度によるサイクル特性への影響を正極側の濃度を変えて測定した結果を図5に示す。測定条件は以下のとおりである。

充電：30mA/cm²、1.2V、10min CCC V 充電

放電：6mA/cm²でCC放電、End Voltage

0.9V

*いて300℃で19.6MPa（200kgf/cm²）、2分プレスを行い、所定の形状に成形し正極電極とした。

【0040】負極電極は、活物質としてポリフェニルキノキサリンと導電性補助剤として気相成長カーボン（質量比3：1）を高速ブレンダーで十分に攪拌し、熱プレス機を用いて300℃で29.4MPa（300kgf/cm²）、2分プレスを行い、所定の形状に成形した。成形した電極を、マッフル炉に入れ、500℃まで1時間で昇温し、3時間保持した。冷却後、負極電極とした。

【0041】以後、実施例1と同様に電解液を含浸させたセパレータを介して貼り合わせて電池とした。この電池についても、実施例1と同等の特性を示していた。

【0042】実施例3

実施例1において、電解液の硫酸濃度を下記表1のように5～50%の範囲で変更し、正極、負極それぞれについて還元容量と酸化容量を測定した。

【0043】

【表1】

負極	
硫酸濃度	酸化容量(mAh/g)
20%	80.5
30%	98.4
40%	110.3
50%	77.2

【0047】以上の結果から、正極側と負極側で最適な濃度が異なっていることがわかる。本発明では、図3に示したようにイオン交換膜で正極と負極を完全に分離することで、電解液の濃度を正極と負極とで異ならしめることができ、このように構成した電池は、正極、負極にそれぞれ最適化された電解液濃度を有することから、高い容量を長期にわたって保持することができる。

【0048】実施例4

実施例1において、セパレータのイオン交換膜の厚みを種々変更して、高速充放電におけるハイレート特性を下記の方法で評価した。結果を図6に示す。

【0049】ハイレート特性

充電：30mA/cm²、1.2V、10min CCC V 充電

放電：6mA/cm²でCC放電（1C）

放電：300mA/cm²でCC放電（50C）

【0050】図6から、セパレータの厚みが20～80μmでは高いハイレート特性が得られているが、それより厚くなると急激に低下していることがわかる。このことから、ハイレート特性までも満足させるためには、セパレータとして使用するイオン交換膜の膜厚を上記20～80μmとするのが好ましいことがわかる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、セパレータとして陽イオン交換機能の有する官能基を具備した膜を用いた電池の電圧残存率を改善し、

の移動を防止することができ、自己放電特性、容量、サイクル特性に優れた、充放電に正極及び負極中の電極活性物質である π 共役系高分子のプロトン又はヒドロキシル基のプロトンのみが関与するプロトン伝導型ポリマー二次電池を提供することができる。

【0052】また、セパレータの膜厚を規定することで、ハイレート特性にも優れた二次電池を提供することができる。

【0053】また、セパレータとしてイオン交換膜を選択したことにより、正極と負極とで最適な電解液濃度とすることができ、さらに特性の優れた二次電池を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のポリオレフィン系多孔質膜からなるセパレータを用いた場合の自己放電の原因を示すための概念図である。

【図2】本発明の陽イオン交換膜を用いた場合の電解液中の各イオン種の動向を説明する概略図である。

【図3】本発明の一実施形態になる電池の概略断面図である。

*【図4】実施例1における電池と比較例1における電池の自己放電特性を比較したグラフである。

【図5】正極における電解液濃度とサイクル特性の関係を示すグラフである。

【図6】膜厚のハイレート特性に対する影響を示すグラフである。

【符号の説明】

11 正極

12 負極

13 セパレータ

21 陽イオン交換膜

22 イオン交換基

23 陽イオン

24 陰イオン

1 正極集電体

2 正極電極

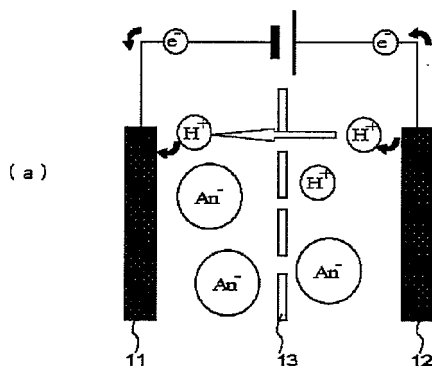
3 セパレータ（陽イオン交換膜）

4 負極電極

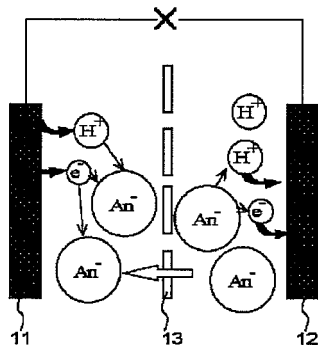
5 負極集電体

*20 ガスケット

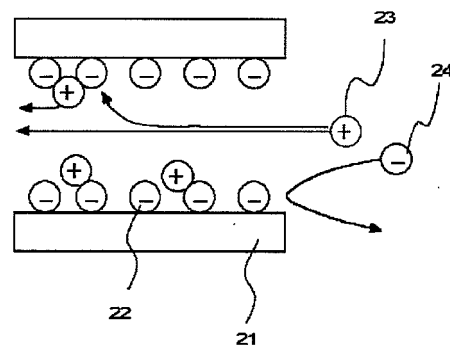
【図1】



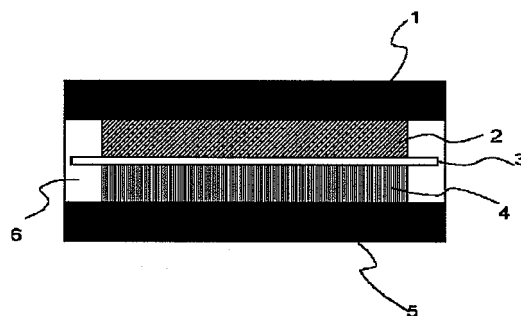
(b)



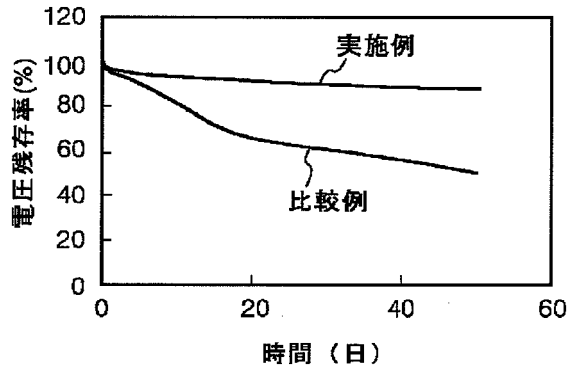
【図2】



【図3】

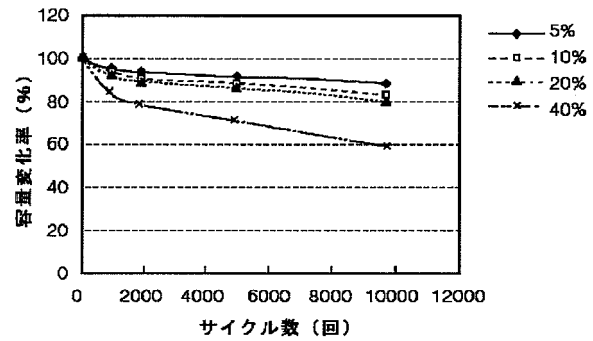


【図4】



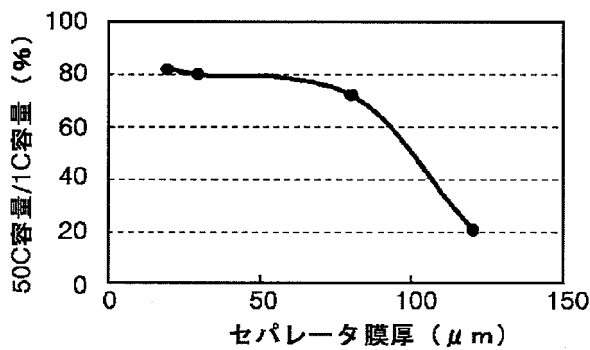
自己放電特性

【図5】



電解液濃度とサイクル特性 (正極)

【図6】



膜厚－ハイレート特性

フロントページの続き

(72)発明者 原田 学
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 吉田 真也
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 黒崎 雅人
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中川 裕二
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 信田 知希
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 三谷 勝哉
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 EE25 HH03
5H029 AJ04 AJ05 AK16 AL16 AM00
AM06 DJ04 EJ12 HJ10